

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-205057

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 3
G 0 3 F 7/11			G 0 3 F 7/11	
7/26	5 1 1		7/26	5 1 1
			H 0 1 L 21/30	5 6 9 E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-10668	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成8年(1996)1月25日	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72) 発明者	服部 恵子 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(72) 発明者	服部 孝司 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】多層フォトレジスト間のミキシングを抑制でき、かつ現像液の浸透による剥がれが起こらず、リフトオフに適した形状を得る。

【解決手段】第1のフォトレジスト層と、第2のフォトレジスト層からなる複数層のフォトレジスト層で、第1のフォトレジスト層に対して不溶の溶剤を用い、第2のフォトレジストの溶剤に対し不溶である材質からなり、当該第1及び第2のフォトレジストと同じ型の感光性を有する層間分離膜を第1及び第2のフォトレジスト層間に設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板上にポジ型またはネガ型フォトリソレジストからなる第1のフォトリソレジスト層と、前記第1のフォトリソレジスト層上に形成された当該第1のフォトリソレジストと同じ型のフォトリソレジストからなる第2のフォトリソレジスト層からなる複数層のフォトリソレジスト層を形成した後、実質的に同一の露光及び現像工程を用いてレジストパターンを形成する半導体装置の製造方法において、当該第1のフォトリソレジスト層に対して不溶の溶剤を用いて当該第2のフォトリソレジストの溶剤に対し不溶である材質からなり、当該第1及び第2のフォトリソレジストと同じ型の感光性を有する層間分離膜を当該第1及び第2のフォトリソレジスト層間に設けたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】請求項1において、当該第1のフォトリソレジストの感度が前記第2のフォトリソレジストの感度より高い半導体装置の製造方法。

【請求項3】請求項1において、当該第1のフォトリソレジスト膜の露光波長における吸光度が前記第2のフォトリソレジスト膜の吸光度よりも大きい半導体装置の製造方法。

【請求項4】請求項1において、当該層間分離膜は水溶性高分子化合物を含む半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高集積化されたLSIにはレジストの高解像度化だけでは解決できない問題は多く、様々なプロセスの開発が行われている。例えば、リフトオフ法を用いることにより工程数を減らして配線パターンを得ることができる。リフトオフ法には吸収の大きいネガ型レジストを用い、逆テーパー形状のパターンを形成する。これをマスクとして金属を蒸着し、逆テーパー形状のレジストを除去すると配線パターンを基板上に得ることができる。この手法では、レジストパターン形状を逆テーパー形状にすることにより、レジストの除去を容易にし、また金属配線のパターンのエッジの荒れを抑える。この逆テーパー形状はポジ型レジストを用いては実現できず、用いるレジストが制限されるという問題があった。

【0003】また、最近では微細化に伴いパターンの寸法制御が重要となっており、レジスト表面または基板界面に吸光層を設けることにより反射光を低減させるプロセスが用いられている。

【0004】寸法制御性を悪くする原因は主に二つであり、多重干渉効果と段差からのハレーションである。これらの反射光を防ぐ方法として、反射防止膜（ARC：AntiReflective Coating）を用いる方法がある。レジストの表面に塗布するもの（TARC：Top ARC）と基板界面に用いるもの（BARC：Bottom ARC）が使われて

いる。前者は多重干渉効果には有効であるもののハレーションには効果がない。後者はどちらにも有効であるがそれ自体は感光性を持たない材料であるため、異方性ドライエッチングでパターン転写を行う（特開昭59-93448号，特開昭60-227254号公報）。この方法ではドライエッチングの工程が増えるという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】例えばリフトオフ法でポジ型レジストを用いて逆テーパー形状を実現するためには、膜厚方向に感度に分布があれば可能である。基板付近のレジストが上部より高感度であれば、下部の現像が進み、下部が細った形状のパターンが得られると予測できる。感光剤の濃度勾配を膜中方向に形成するのは難しいため、感度の異なるレジストの二層構造を形成することが有効である。

【0006】また寸法制御性を上げるためにはバタニングするレジストと反射基板との界面に反射防止膜（BARC）が必要である。ドライエッチによるパターン転写に頼るBARCに代わり、感光性を有する吸光層とレジストとの二層構造は一括露光、現像を可能とし、少ない工程数で寸法制御性の向上に有効である。

【0007】これらのプロセスにおけるレジストの二層構造を実現できれば一層のレジスト同様に一括露光、現像が可能となる。しかし、実際にソフトベークされた膜上にレジストを塗布するのはミキシングが伴い、レジストの本来の機能を損なうことになる。レジスト溶媒には不溶で、アルカリ現像液には可溶である樹脂薄膜がレジストの塗り分けに有効であることは報告されている（特開昭63-202026号公報）。しかし、この薄膜は現像時に等方的に溶解するため第1、第2レジスト間で剥離が起きてしまうため、微細パターンの形成には向かない。

【0008】本発明の目的は、多層構造をミキシングを抑制して形成し、一括露光、現像を可能とする半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の構成により達成できる。

【0010】（1）半導体基板上にポジ型またはネガ型フォトリソレジストからなる第1のフォトリソレジスト層と、当該第1のフォトリソレジスト層上に形成された前記フォトリソレジストと同じ型のフォトリソレジストからなる第2のフォトリソレジスト層からなる複数層のフォトリソレジスト層を形成した後、実質的に同一の露光及び現像工程を用いてレジストパターンを形成する半導体装置の製造方法で、当該第1のフォトリソレジスト層に対して不溶の溶剤を用いて当該第2のフォトリソレジストの溶剤に対し不溶である材質からなり、当該第1及び第2のフォトリソレジストと同じ型の感光性を有する層間分離膜を当該第1及び第2のフォトリソレジスト層間に設けたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0011】(2)上記(1)記載の半導体装置の製造方法で当該第1のフォトレジストの感度が前記第2のフォトレジストの感度より高いことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0012】(3)上記(1)記載の半導体装置の製造方法で当該第1のフォトレジスト膜の露光波長における吸光度が前記第2のフォトレジスト膜の吸光度よりも大きいことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0013】(4)上記(1)記載の半導体装置の製造方法で、当該層間分離膜は水溶性高分子化合物を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0014】本発明のボタン形成方法で用いる第1、第2のフォトレジストの具体例としては、芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物とアジド化合物を含むネガ型レジストを挙げることができる。ここで芳香環を有するアルカリ可溶性高分子はノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。またジアジド化合物は、4, 4'-ジアジド-3, 3'-ジメトキシビフェニル等のビスアジド、4-アジド-2'-ヒドロキシカルコン等のアジド化合物が挙げられる。これらのアジド化合物は単独、あるいは、複数種の組み合わせで用いることができる。

【0015】また本発明で用いる第1及び第2のフォトレジストの具体例は、芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物と活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含み、ボタン露光又はボタン露光と露光後の加熱処理により、アルカリ可溶性が減少するネガ型レジストを挙げることができる。ここで芳香環を有するアルカリ可溶性高分子はノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。活性放射線の照射により酸を発生する化合物は、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、スルホン酸のニトロベンジルエステル類等が挙げられる。ボタン露光又はボタン露光と露光後の加熱処理により、レジストのアルカリ溶解性を減少させる化合物は、ヘキサメトキシメチルメラミン、ジフェニルシランジオール、ヒドロベンゾインのような縮合剤等が挙げられる。このような材料では、露光により酸を発生する化合物の量を変えることにより、感度を調整することが容易である。

【0016】本発明で用いる第1、第2のフォトレジストの具体例は、芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物とキノンジアジド化合物を含むポジ型レジストを挙げることができる。ここで芳香環を有するアルカリ可溶性高分子はノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。またキノンジアジド化合物は、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ化合物の

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-(及び/又は-4-)スルホニルクロライドとのエステル化合物が挙げられる。これらのキノンジアジド化合物は単独、あるいは、複数種の組み合わせで用いることができる。

【0017】また本発明で用いる第1及び第2のフォトレジストは、活性放射線の照射により酸を発生する化合物、及び芳香環を有する高分子化合物を含み、ボタン露光又はボタン露光と露光後の加熱処理により、アルカリ可溶性が増大するポジ型のフォトレジストを挙げることができる。このような材料の具体例は、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、スルホン酸のニトロベンジルエステル類、等の露光により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶のフェノール樹脂の水酸基を α -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基等で保護したものを含む材料や、前述の露光により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性のフェノール樹脂、アルカリ可溶性の低分子化合物あるいは高分子化合物のアルカリ可溶性基を α -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基等で保護した化合物を含む材料が挙げられる。このような材料では、露光により酸を発生する化合物の量を変えることにより、感度を調整することが容易である。

【0018】本発明で用いる第1のフォトレジストの感度は第2のフォトレジストより高く設定することにより、テーパを引いた形状は防ぐことができ、良好な形状の多層レジストボタンを得ることができる。また、第1のフォトレジストの感度を第2のフォトレジストよりさらに高く設定することによりリフトオフ法に適した逆テーパ(キノコ形状)のボタンを得ることができる。

【0019】本発明で用いる第1のフォトレジストの露光波長における吸光度を高めるために上記のようなフォトレジストに以下のような吸光剤を添加することにより、感光性反射防止膜として用いることができる。

【0020】吸光剤は、トリアゾール系、モノアゾ系、クマリン系、ピラゾロン系、イミダゾリン系、アゾメチン系、スチルベン系、アセナフテン系、ベンゾフェノン系、カルコン系、アントラセン系、ベンジリデンインデン系等の材料が挙げられる。

【0021】本発明で用いる第1のフォトレジストが第2のフォトレジストより高感度であるためには上述の吸光剤としてフェノール性水酸基を有する吸光剤を用いるのが良い。そのような吸光剤は、フォトレジストへの添加によりフォトレジストの溶解速度を加速する。従って、ポジ型のフォトレジストの場合は、見かけ高感度化し、第1のフォトレジストが第2のフォトレジストより高感度化するのに有効である。

【0022】なお、吸光剤はこれらに限定される物ではなく、露光波長におけるモル吸光係数 ϵ が、 $1,000(1/\text{cm} \cdot \text{mol})$ 以上のもので、フォトレジストのプリベーク等の熱処理時に昇華せず、フォトレジストの感光特性、溶解特性に悪影響を与えないものであれば使用す

ることができる。

【0023】これらの吸光剤は単独で用いても良いし、また二種以上混合して用いることもできる。またこれらの吸光剤は、第1のフォトレジストに含まれる高分子化合物に共有結合させて使用することもできる。

【0024】本発明で用いる当該第1のフォトレジスト層に対して不溶の溶剤を用い、当該第2のフォトレジストの溶剤に対し不溶である材質からなり、当該第1及び第2のフォトレジストと同じ型の感光性を有する層間分離膜には、単独で感光性を有する材料、またはパタン露光またはパタン露光と露光後の加熱処理時に、第1、第2のフォトレジストからの触媒の拡散によりアリカリ現像液に対する溶解性を変化させる材料が挙げられる。

【0025】単独で感光性を有する層間分離膜材料は、ポリビニルアルコールの水酸基の1、2mol% フォルミルスチリルピリジニウム塩置換体、ポリビニルアルコール：100重量部、4、4'-ジアジドスチルベン-2，2'-ジスルホン酸2ナトリウム塩：10重量部からなる水溶性レジスト、ポリビニルアルコール：100重量部、4、4'-ジアジドスチルベン-2，2'-ジスルホン酸：10重量部からなる水溶性レジスト、アクリルアミド-ジアセトンアクリルアミド共重合体：100重量部、4、4'-ジアジドスチルベン-2，2'-ジスルホン酸2ナトリウム塩：10重量部からなる水溶性レジスト、ポリビニルアルコール：100重量部、ヘキサメトキシメチルメラミン：40重量部、ジフェニルヨードニウムトリフレート：5重量部からなる水溶性レジスト等が挙げられる。また、パタン露光またはパタン露光と露光後の加熱処理時に、第1、第2のフォトレジストからの触媒の拡散によりアリカリ現像液に対する溶解性を変化させる層間分離膜には、ポリビニルアルコール：100重量部、ヘキサメトキシメチルメラミン：40重量部からなる水溶性高分子材料、ポリビニルアルコール：100重量部、トリエチレングリコールジビニルエーテル：30重量部からなる水溶性高分子材料等が挙げられる。

【0026】感光性を有する層間分離膜、また、パタン露光またはパタン露光と露光後の加熱処理時に、第1、第2のフォトレジストからの触媒の拡散によりアリカリ現像液に対する溶解性を変化させる層間分離膜を用いた場合、露光により効率よくアルカリ現像液に対する溶解性が増加するため十分な異方性現像が進行し、現像液の染み込みは抑えられる。

【0027】

【発明の実施の形態】

(実施例1) m、p-クレゾールノボラック樹脂：100重量部、4、4'-ジアジド-3，3'-ジメトキシビフェニル：30重量部、吸光剤2-ヒドロキシカルコン：30重量部をシクロヘキサノンに溶解して固形分濃度約20wt%の溶液を調合した後、これを孔径0.2μm

mのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、第1フォトレジスト溶液を得た。m、p-クレゾールノボラック樹脂：100重量部、4，4'-ジアジド-3，3'-ジメトキシビフェニル：30重量部をシクロヘキサノンに溶解して固形分濃度約20wt%の溶液を調合した後、これを孔径0.2μmのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、第2フォトレジスト溶液を得た。PVA-フォルミルスチリルピリジニウム塩の固形分濃度1wt%の水溶液を調合した後、これを孔径0.4μmのメンブレンフィルタを用いて濾過し、層間分離膜材料を得た。

【0028】上記組成の第1フォトレジスト溶液をシリコン基板上に滴下、回転塗布後90℃、5分間加熱処理して膜厚0.25μmの第1レジスト膜を形成した。次に、上記組成の層間分離膜材料を第1フォトレジスト膜上に滴下、90℃、5分間加熱処理して膜厚50nmの層間分離膜を第1フォトレジスト膜上に形成した。続いて、上記組成の第2フォトレジスト溶液を感光性水溶性高分子膜上に滴下、回転塗布後90℃、5分間加熱処理して膜厚0.25μmの第2レジスト膜を形成し多層膜を得た。回転塗布後500WのHe-Xeランプに365nmのフィルタを介して120mJ/cm²露光した後、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38wt%の水溶液を用いて200秒現像してパタンを得た。得られたパタン形状は良好であった。また、段差を有する下地基板上でパターニングを行ったところパタン寸法変化は小さく、反射防止効果があることがわかった。

【0029】(実施例2) 1-エトキシエチル化率48%の1-エトキシエチル化ポリ(p-ビニルフェノール)：100重量部、1，2，3-トリ(メタンスルホンルオキシ)ベンゼン：3重量部、吸光剤ビス(4-ヒドロキシベンジリデンアセチル)ベンゼン：30重量部をシクロヘキサノンに溶解して固形分濃度約10wt%の溶液を調合した後、これを孔径0.2μmのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、第1フォトレジスト溶液を得た。1-エトキシエチル化率48%の1-エトキシエチル化ポリ(p-ビニルフェノール)：100重量部、1，2，3-トリ(メタンスルホンルオキシ)ベンゼン：3重量部をシクロヘキサノンに溶解して固形分濃度約10wt%の溶液を調合した後、これを孔径0.2μmのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、第2フォトレジスト溶液を得た。ポリビニルアルコール：100重量部、トリエチレングリコールジビニルエーテル：30重量部の固形分濃度1wt%の水溶液を調合した後、これを孔径0.4μmのメンブレンフィルタを用いて濾過し、層間分離膜材料を得た。

【0030】上記組成の第1フォトレジスト溶液をシリコン基板上に滴下、回転塗布後90℃、5分間加熱処理して膜厚0.3μmの第1レジスト膜を形成した。次に、上記組成の層間分離膜材料を第1フォトレジスト膜

上に滴下、90℃、5分間加熱処理して膜厚50nmの層間分離膜を第1フォトリソ膜上に形成した。続いて、上記組成の第2フォトリソ溶液を水溶性高分子膜上に滴下、回転塗布後90℃、5分間加熱処理して膜厚0.3μmの第2レジスト膜を形成し多層膜を得た。回転塗布後500WのXe-Hgランプに365nmのフィルタを介して6mJ/cm²露光した後、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38wt%の水溶液を用いて60秒現像してパターンを得た。得られたパターン形状は良

好であった。また、段差を有する下地基板上でパターニングを行ったところパターン寸法変化は小さく、反射防止効果があることがわかった。

【0031】

【発明の効果】本発明による半導体装置の製造方法を適用することにより、プロセス工程数を維持したまま、寸法制御性に優れ、テーパのない良好なパターンを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 白石 洋
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72)発明者 筒井 謙
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 福本 佳子
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内
(72)発明者 小野塚 利彦
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内
(72)発明者 白井 精一郎
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内